

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-9222

⑤Int.Cl. C 08 G 61/12 // C 08 K 3/00 5/00 C 08 L 65/00	識別記号 NLJ LNY	庁内整理番号 2102-4J 2102-4J	④公開 昭和64年(1989)1月12日 審査請求 有	発明の数 1 (全6頁)
--	--------------------	------------------------------	--------------------------------	--------------

⑤発明の名称 高導電性ポリ-2,5-チエニレンビニレン組成物

⑥特願 昭61-307863

⑦出願 昭61(1986)12月25日

優先権主張 ⑧昭61(1986)9月18日 ⑨日本(JP) ⑩特願 昭61-217970  
⑧昭61(1986)9月18日 ⑨日本(JP) ⑩特願 昭61-217971

⑪発明者 村瀬 一基 滋賀県大津市日吉台1丁目2番11号

⑪発明者 大西 敏博 兵庫県伊丹市昆陽字足駄田24番2号

⑪発明者 野口 公信 滋賀県大津市日吉台1丁目26番3号

⑫出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

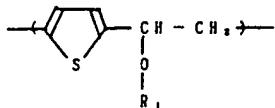
## 明細書

## 1. 発明の名称

高導電性ポリ-2,5-チエニレンビニレン組成物

## 2. 特許請求の範囲

実質的に一般式(1)



R1: 炭素数1~10の炭化水素基

示される繰り返し単位からなる高分子前駆体のアレコキシ基を脱離処理することにより得られたポリ-2,5-チエニレンビニレン及びドーパントを必要成分とすることを特徴とする高導電性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

この発明はポリ-2,5-チエニレンビニレンとドーパントの高導電性組成物に関する。この組成物は電気・電子材料として有用である。

## &lt;従来の技術&gt;

ポリ-2,5-チエニレンビニレンは直鎖状共役高分子として知られ、その製造方法としてジホスホニウム塩とジアルデヒドとの反応によるHittig反応法等により合成されることは公知である(マクロモレキュラー・ヘミー 131巻、15頁(1970年)。また、ジスルホニウム塩を塩基で重合し、得られる高分子スルホニウム塩を熱処理して得られたポリ-2,5-チエニレンビニレンとドーパントの導電性組成物も公知である(特開昭61-148231号公報)。

## &lt;発明が解決しようとする問題点&gt;

しかしながら、前者のポリ-2,5-チエニレンビニレンは粉末状で生成し、また低重合物を除いて高分子は不溶不融でありそのままでフィルム状もしくは繊維状に成形することは実質的に不可能であり、特殊な粉末成形法を用いても有用な成形物は得られていなかった。また、後者のスルホニウム塩を側鎖に有する前駆体より得られるフィルム状ポリ-2,5-チエニレンビニレンをドーピングした組成物について記載されているが、その電

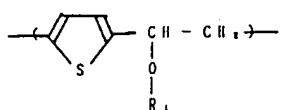
導度は最高  $15 \text{ S/cm}$  であり、導電性材料としては充分な高導電性とは言えない。

本発明者らはより高導電性のポリ-2,5-チエニレンビニレン組成物について観察検討した結果、アルコキシ基を有する前駆体のアルコキシ基の脱離処理により得られるポリ-2,5-チエニレンビニレンとドーパントとの組成物が従来のポリ-2,5-チエニレンビニレンを使用した組成物より高導電性を示すポリ-2,5-チエニレンビニレン組成物が得られることを見い出した。

本発明の目的は高導電性のポリ-2,5-チエニレンビニレンとドーパントとの組成物を提供することにある。

＜問題点を解決するための手段＞

すなわち、本発明は、実質的に一般式(1)

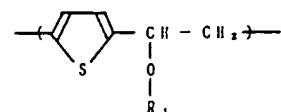


$\text{R}_1$  : 炭素数1~10の炭化水素基

で示される繰り返し単位からなる高分子前駆体のアルコキシ基を脱離処理することにより得られたポリ-2,5-チエニレンビニレン及びドーパントを必須成分とすることを特徴とする高導電性組成物を提供することにある。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては実質的に一般式(1)



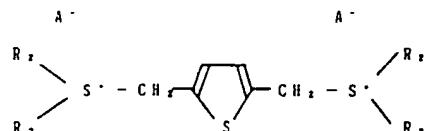
で示される側鎖にアルコキシ基を有する繰り返し単位からなる高分子前駆体を加熱等により脱アルコキシ基処理を行って得られたポリ-2,5-チエニレンビニレンを使用することが必要である。

一般式(1)中  $\text{R}_1$  は炭素数1~10の炭化水素基、例えばメチル、エチルであり、プロピル、イソブロピル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、フェニル、シクロヘキシル基等があげられるが、炭素数1~6の炭化水素基、特にメチル、エチル基が

好ましい。

高分子前駆体の合成方法は特に限定はないが、以下に述べるスルホニウム塩分解法によるものがより高導電性高分子を与えるので特に好ましい。

スルホニウム塩分解法に用いるモノマーは一般式(2)



$\text{R}_1, \text{R}_2$  : 炭素数1~10の炭化水素基

$\text{A}^-$  : 対イオン

で表される2,5-チエニレンジメチレンビススルホニウム塩であり、 $\text{R}_1, \text{R}_2$  は炭素数1~10の炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソブロピル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、フェニル、シクロヘキシル、ベンジル基等があげられるが、炭素数1~6の炭化水素基特に、メチル、エチル基が好ましい。スルホニウム塩の対イオン

$\text{A}^-$  は任意のものを用いることができる。例えば、ハロゲン、水酸基、4-ブロモホウ素、過塩素酸、カルボン酸、スルホン酸イオン等を使用することができ、なかでも塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン及び水酸基イオンが好ましい。

高分子前駆体は2,5-チエニレンジメチレンビススルホニウム塩を縮合重合、ついでアルコキ化して得ることができる。

縮合重合の溶媒としては水、アルコール単独、ならびに水および/またはアルコールを含む混合溶媒等が使用されるがアルカリの溶解度を上げるために水を含む溶媒が好ましい。

縮合重合に用いるアルカリ溶液はpH 11以上の強い塩基性溶液であることが好ましく、アルカリとして水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、第4級アンモニウム塩水酸化物、スルホニウム塩水酸化物、強塩基性イオン交換樹脂(OH型)等を用いることができるが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、強塩基性イオン交換樹脂が好適に使用できる。

スルホニウム塩基が熱、光、紫外線、強い塩基性条件等に敏感であり、重合後徐々に脱スルホニウム塩化が起こり、アルコキシ基への置換が有効に行えなくなるので、縮合重合反応は比較的低温、すなわち25℃以下、特に5℃以下、更に-10℃以下の温度で反応を実施することが好ましい。反応時間は重合温度により適宜決めればよく、特に限界されないが、通常1分～50時間の範囲内である。本製造方法によれば、重合後、まず、高分子前駆体はスルホニウム塩、すなわち-S<sup>+</sup> X<sup>-</sup>を側鎖



頭に有する高分子量の高分子電解質（高分子スルホニウム塩）として生成するが、スルホニウム塩側鎖が溶媒中のアルコール（R<sub>1</sub>O<sub>2</sub>H）と反応し、アルコールのアルコキシ基（式（1）中のOR<sub>1</sub>に該当する）が側鎖となる。

したがって用いる溶媒は上記のR<sub>1</sub>O<sub>2</sub>Hに対するアルコールを含むことが必須である。これらのアルコールは単独または他の溶媒と混合して用いても良い。混合する溶媒はアルコールに可溶な

～25℃である。アルコキシ基を側鎖に有する高分子は一般的に用いた混合溶媒に不溶であるので反応の進行とともに沈殿する。従って反応時間は沈殿が充分生ずるまで行うのが効果的であり、好ましくは15分以上、より好ましくは1時間以上が示される。

この様にして側鎖にアルコキシ基を有する高分子前駆体は沈殿生成物を通過することにより分離される。

高導電性を与える高分子前駆体を得るために分子量が充分大きいことが好ましく、少なくとも一般式（1）の高分子前駆体の繰返し構造を2単位以上、好ましくは5ないし50000単位有するもの、例えば分画分子量3500以上の透析膜による透析処理で透析されない分子量を有するようなものが効果的に用いられる。

アルコキシ基を側鎖に有する高分子前駆体は水に不溶であり、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、クロロホルム等の有機溶媒に可溶であることであ

溶媒であれば特に限界はないが、特に水が好ましい。混合溶媒を用いるときの混合比についてはアルコールが存在しておれば良いが、好ましくは5重量パーセント以上である。

なお、R<sub>1</sub>は炭素数1～10のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、フェニル、シクロヘキシル基等が挙げられるが、炭素数1～6の炭化水素基、特にメチル、エチルが好ましい。

アルコキシとの置換反応においては重合後、アルコールを含む溶媒中で重合温度より高くすること（アルコキシ基との置換を促進すること）において効果的である。

重合の溶媒が上記アルコールを含む場合、重合に引き続いてアルコキシ基の置換反応を行うことができる。一方、重合の溶媒が水等でアルコールを含まない場合は重合後にアルコールを混合して同様に行うことができる。

アルコキシ基との置換反応では反応速度の観点から0℃から50℃が好ましく、より好ましくは0

り、また該溶液から任意の形状の成形物を作ることができる。高分子成形物を得るには任意の方法が用いられる。またその形態に関しては例えばフィルム、繊維、塗布膜、その他任意の成形物を選ぶことができる。特に有用な成形方法は高分子前駆体溶液溶液を用いる方法であり、これからキャストによるフィルム化または溶液紡糸による繊維化、基質への溶液塗布を行う方法である。このとき予め透析処理あるいは再沈殿処理などにより低分子量物もしくは未反応物を除いた高分子前駆体溶液を用いることが好ましい。

高分子前駆体のアルコキシ基の脱離処理により2,5-チエニレンビニレンが製造する。アルコキシ基の脱離処理は熱、光、紫外線などの条件を適用することにより行うことができるが、加熱処理が好ましい。また、高分子前駆体のアルコキシ基の脱離処理は不活性雰囲気で行うことが好ましい。ここでいう不活性雰囲気とは処理中に高分子の変化を起こさない雰囲気をいい、一般には窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いて行わ

れるが、真空下あるいは不活性媒体中でこれを行っても良い。

一、然によりアルコキシ基の脱離処理を行う場合、余りの高熱での熱処理は生成するポリ-2,5-チエニレンビニレンの分解をもたらし、低温では生成反応が遅く実際的でないので、通常処理温度は0℃～400℃、好ましくは50℃～350℃が適する。さらに好ましくは100℃～320℃が適する。また、処理時間は処理温度の兼ね合いで適宜時間を選ぶことができるが、1分～10時間の範囲が工業上実際的である。

このようにして製造されるポリ-2,5-チエニレンビニレンは2,5-チエニレンビニレンを主要な構造単位に含む。本発明の製造方法によれば、2,5-チエニレンビニレンの共役系の繰り返し単位のみを有するポリ-2,5-チエニレンビニレンを作ることが可能である他、共役系でない2,5-チエニレンエチレン骨格を一部構成単位に含む重合体を作ることも可能である。

すなわち、不充分な脱離処理を行った後の高分

子には未だアルコキシ基が不完全な脱離状態にある2,5-チエニレンエチレン骨格を有する構成単位が存在することが赤外吸収スペクトル等により観察される。この場合には柔軟性に富んだポリ-2,5-チエニレンビニレンが製造できる。なお、2,5-チエニレンビニレン単位に対する2,5-チエニレンエチレン単位の割合は使用目的に応じ製造条件を任意に工夫することにより変えることができる。導電性高分子材料等の目的には前者1に対する後者の割合が1以下が好ましく、より好ましくは1/20以下である。

また高分子前駆体の成形物を延伸配向させて熱処理することも出来る。これらの延伸配向処理はアルコキシ基の脱離処理を行う前、もしくは同時にに行うことができる。

配向は成形方法を工夫することで、たとえば高い断力による押し出しなどでもできるが、高分子前駆体溶液から高分子前駆体成形物を加熱延伸処理することにより高い配向性を付与することができる。この延伸配向の程度は偏光赤外スペクトル

により赤外二色性が現れることにより確認することができる。

つぎにアルコキシ基の脱離処理により得られたポリ-2,5-チエニレンビニレンは電子受容体あるいは電子供与体(ドーパントと称す)を作用させることにより、従来の方法で得られたポリ-2,5-チエニレンビニレンより高導電性の組成物を得ることができる。

ここでドーパントとしては公知の導電性高分子化合物たとえばポリアセチレンなどのドーピング、あるいはグラファイトの層間化合物の形成により導電性向上効果の見出されている化合物が効果的に用いられる。

本発明組成物は任意の方法で得ることができるが、従来知られている化学ドーピング、電解ドーピング、光ドーピング、イオンインプランテーション等の手法によりドーピングすることができる。

具体的には、電子受容体としては

ハロゲン化合物類：フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、

塩化ヨウ素、三塩化ヨウ素、臭化ヨウ素

ルイス酸類：五フッ化リン、五フッ化ひ素、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三酸化硫黄

プロトン酸類：フッ化水素、塩化水素、硝酸、硫酸、過塩素酸、フッ化スルホン酸、塩化スルホン酸、三フッ化メタンスルホン酸

遷移金属塩化物類：四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、五塩化ニオブ、五塩化タンクル、五塩化モリブデン、六塩化タンクスチタン、三塩化鐵

有機化合物類：テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、ジクロルジシアノベンゾキノン

電子供与体としては

アルカリ金属類：リチウム、ナトリウム、カリウ

ム、ルビジウム、セシウム  
第四級アンモニウム塩類：テトラアルキルアンモニウムイオン

などが例示される。

ドーピング試剤の好ましい含有量はドーピング試剤の種類によって変わるが、一般にドーピングの条件、例えばドーピング時間、ドーピング試剤濃度などにより任意に変えることが出来る。一般に好ましい含有量はポリ-2,5-チエニレンビニレン繰り返し単位に対するドーパントのモル数は0.01~2.0モルであり、モル数が少ないと高導電性とならず、またモル数が多いと電導度は飽和する傾向があるので経済的でない。これらドーピング試剤のうち、生成する共役二重結合およびチエニレン環と反応しないドーパントは高導電性組成物を与えるので好ましい。特に三酸化硫黄もしくはヨウ素が効果的なドーピング試剤として挙げられる。

本発明の組成物においては、未配向成形組成物でも20S/cmあるいはそれ以上の導電性を与える

折膜（セロチューブ④、分子量分画8000、ユニオンカーバイド社製）に入れ、0℃に冷却した水-メタノール混合溶媒（1:1）に没して1日間透析処理を行った所、透析膜内に黄色の沈澱が生じた。この沈澱物をジメチルアセトアミドに溶解した後、キャストし、窒素気流下で乾燥し、前駆体フィルムを得た。

この前駆体フィルムについて以下の元素分析結果を得た。

	C	H	S	Br
実測値	59.4	5.9	22.2	<1
計算値 I	60.0	5.7	22.9	0
II	38.2	4.4	25.5	31.8

計算値Iはメトキシ基が側鎖になっているとしたときの値、IIはスルホニウム塩が側鎖であるときの値である。

ことができ、特に酸化力の弱いドーパントとしてヨウ素を用いると200S/cm以上にすることができる。

#### ＜発明の効果＞

以上説明したように、本発明の組成物は従来のポリ-2,5-チエニレンビニレンを使用した組成物に比較してはるかに高導電性のものを得ることができる。

#### ＜実施例＞

以上本発明を参考例、実施例によってさらに詳細に説明するが本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

#### 参考例1

（ポリ-2,5-チエニレンビニレンの製造）  
2,5-チエニレン-1-ビス（メチレンジメチルスルホニウムプロミド）7.8gをイオン交換水とメタノール混合溶媒（容量比1:1）200mLに溶解せしめた後、1規定のNaOH 20mLとメタノール80mLとの混合溶液を-30℃で30分かけて滴下し、滴下後-30℃で30分間攪拌を続けた。この反応液を素早く透

ANALYZABLE COPY

また、重水素置換ジメチルスルホニウムイオノンに溶解したH-NMR、<sup>13</sup>C-NMRを測定したところ、H-NMRでは6.7ppm、4.5ppm、3.2ppm付近にプロトンのシグナルが見られたが、水、溶媒の為に他のシグナルは不明であった。一方、<sup>13</sup>C-NMRでは38ppm、56ppm、79ppm、125ppm、140ppm、142ppmにシグナルが観測された。赤外吸収スペクトルでは1100cm<sup>-1</sup>にエーテル結合の吸収が見られた。これらの分析結果より前駆体高分子はメトキシ基を側鎖に有していることを確認した。

このフィルム（長さ2cm、幅1cm）を窒素雰囲気下で、模型管状炉を用いて100℃、30分間で静置加熱処理を行い、金色光沢を有する黒色ポリ-2,5-チエニレンビニレンフィルムを得た。この構造は元素分析値ならびに赤外吸収スペクトルの特性吸収がWittig法で得られた標品と特性吸収が一致することから確認した。

前駆体高分子フィルムの熱処理時の発生気体を四重極質量分析計で分析したところメチルアルコールと考えられる質量数32のシグナルのみが観測

された。

#### 実施例 1

参考例 1 で得られたポリ-2,5-チエニレンビニレンフィルムに電子受容体化合物であるヨウ素を用い、常法により室温で気相からのドーピングを 6 時間行い組成物を得た。この組成物の電導度を四端子法で測定したところ、 $374 S/cm$  の電導度を示した。

#### 実施例 2

参考例 1 で得たポリ-2,5-チエニレンビニレンのフィルムを 30% 発煙硫酸を発生源として三酸化硫黄のドーピングを行った。この組成物の電導度は  $124 S/cm$  であった。

#### 実施例 3

参考例 1 で得たポリ-2,5-チエニレンビニレンのフィルムを電解液として 0.5 規定 LiClO<sub>4</sub> - アセトニトリル溶液を用い、電解ドーピングを行ったところ、得られたフィルムは光沢のある黒色となり、電導度は  $151 S/cm$  であった。

#### 参考例 2

2,5-チエニレン-1-ビス(メチレンジメチルスホニウムプロミド) 4.3 g をイオン交換水とエタノール混合溶媒 50:1 に溶解せしめた後、-30℃ で冷却した。ついであらかじめスルホニウム塩に対し二倍量に相当する OH 型に変換された強塩基性イオン交換樹脂 (Amberlite® IRA-401、ローム・アンド・ハース社製) を 10 分間かけて徐々に加え、-30℃ で 50 分攪拌を続けた。

反応後、反応液をイオン交換樹脂と分離し、沪過液を 0℃ まで昇温し、0℃ で 10 時間放置したところ、黄褐色の沈澱が生じた。この沈澱をジメチルアセトアミドに溶解後、水で再沈澱させた。得られた沈澱物をジメチルアセトアミドに溶解し、キャストフィルムを得た。この前駆体フィルムを窒素置換ジメチルスルホキシドを溶媒として H-NMR スペクトルを測定したところ、エトキシ基のメチルのプロトンのシグナルが 1.1 ppm に見られた。

得られた高分子前駆体フィルムを窒素流通下、200℃ 迄に加熱延伸処理を行い、5 倍に延伸されたポリ-2,5-チエニレンビニレン延伸フィルムを

(延伸ポリ-2,5-チエニレンビニレンフィルムの製造)

参考例 1 記載の方法で得たポリ-2,5-チエニレンビニレン高分子前駆体のジメチルアセトアミド溶液をポリエチレンフィルムにキャストし、窒素流中で乾燥し、キャストフィルムを得た。

このフィルムを 80℃ 以上で 6 倍まで延伸し、荷重下で 200℃ で 1 時間熱処理することにより、延伸されたポリ-2,5-チエニレンビニレンフィルムを得た。このフィルムは赤外の二色性を示し、配向していることがわかった。

#### 実施例 4

参考例 2 で得られたフィルムを実施例 1 と同様にヨウ素ドーピングして電導度を測定したところ  $2110 S/cm$  という高い電導度を示した。さらに電導度の異方性をモントゴメリーフ法により測定すると 30 以上の異方性が見られ、延伸方向に電導度の向上が認められた。

#### 参考例 3

(ポリ-2,5-チエニレンビニレンの製造)

得だ。このフィルムの赤外吸収スペクトルの特性吸収は実施例 1 で得られたものに一致し、かつ、赤外二色性を示し、配向化していることが判った。

#### 実施例 5

参考例 3 得られたフィルムを実施例 1 と同様にしてヨウ素でドーピングを行った。その電導度を測定したところ  $1294 S/cm$  の電導度を示した。